

107581948

Partikelschaumformteile aus expandierbaren Styrolpolymeren und Mischungen mit thermoplastischen Polymeren

AP20 Rec'd PCT/PTO 06 JUN 2006

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft, Partikelschaumformteile mit einer Dichte im Bereich von 10 bis 100 g/l, die durch Verschweißen von vorgeschäumten Schaumpartikeln aus expandierbaren, thermoplastischen Polymergranulaten, enthaltend

- 10 5 – 100 Gew.-% eines Styrolcopolymeren A),
0 bis 95 Gew.-% Polystyrol B) und
0 bis 95 Gew.-% eines von a) und b) verschiedenen thermoplastischen Polymers C), erhältlich sind, sowie Verfahren zur Herstellung der expandierbaren thermoplastischen Polymergranulate.

- 15 Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren, wie expandierbarem Polystyrol (EPS) durch Suspensionspolymerisation ist seit langem bekannt. Diese Verfahren haben den Nachteil, dass große Mengen Abwasser anfallen und entsorgt werden müssen. Die Polymerisate müssen getrocknet werden um Innenwasser zu entfernen. Außerdem führt die Suspensionspolymerisation in der Regel zu breiten Perlgrößenverteilungen, die aufwändig in verschiedene Perlfractionen gesiebt werden müssen.

- 25 Weiterhin können expandierte und expandierbare Styrolpolymerisate mittels Extrusionsverfahren hergestellt werden. Hierbei wird das Treibmittel z.B. über einen Extruder in die Polymerschmelze eingemischt, durch eine Düsenplatte gefördert und zu Partikeln oder Strängen granuliert (US 3,817,669, GB 1,062,307, EP-B 0 126 459, US 5,000,891).

- 30 Die EP-A 668 139 beschreibt ein Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung von expandierbarem Polystyrolgranulat (EPS) wobei die treibmittelhaltige Schmelze mittels statischer Mischelemente in einer Dispergier-, Halte- und Abkühlstufe hergestellt und anschließend granuliert wird. Aufgrund der Abkühlung der Schmelze auf wenige Grad über der Erstarrungstemperatur ist die Abführung hoher Wärmemengen notwendig.

- 35 Um das Aufschäumen nach der Extrusion weitgehend zu verhindern, wurden verschiedene Verfahren für die Granulierung, wie Unterwassergranulierung (EP-A 305 862), Sprühnebel (WO 03/053651) oder Zerstäubung (US 6,093,750) vorgeschlagen.

- 40 Die WO 98/51735 beschreibt Graphitpartikel enthaltende expandierbare Styrolpolymere mit verringerter Wärmeleitfähigkeit, die durch Suspensionspolymerisation oder durch Extrusion in einem Zweischnackentextruder erhältlich sind. Aufgrund der hohen Scherkräfte in einem Zweischnackentextruder beobachtet man in der Regel einen signifikan-

ten Molekulargewichtsabbau des eingesetzten Polymeren und/oder teilweise Zersetzung von zugegebenen Additiven, wie Flammschutzmittel.

5 Zur Erzielung optimaler Dämmeigenschaften und guter Oberflächen der Schaumstoffkörper ist die Zellzahl und Schaumstruktur, die sich beim Verschäumen der expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) einstellt, von entscheidender Bedeutung. Die durch Extrusion hergestellten EPS-Granulaten lassen sich häufig nicht zu Schaumstoffen mit optimaler Schaumstruktur verschäumen.

10 Expandierbare, kautschukmodifizierte Styrolpolymerisate für elastische Polystyrolschäume sind beispielsweise beschrieben in WO 94/25516, EP-A 682 077, DE-A 97 10 442 und EP-A 0 872 513.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, expandierbare thermoplastische Polymergranulate bereitzustellen, die auch in bestehenden EPS-Verarbeitungsanlagen zu überwiegend geschlossenzelligen Schaumstoffpartikeln vorschäumbar und zu Partikelschaumformkörpern mit einer Dichte im Bereich von 10 bis 100 g/l verschweißbar sind.

20 Demgemäß wurden die oben beschriebenen Partikelschaumformkörper mit einer Dichte im Bereich von 8 bis 100 g/l, bevorzugt im Bereich von 15 bis 50 g/l gefunden. Sie sind erhältlich durch Verschweißen von vorgeschäumten Schaumpartikeln aus expandierbaren, thermoplastischen Polymergranulaten, die

25 5 – 100 Gew.-% eines Styrolcopolymeren A),
0 bis 95 Gew.-% Polystyrol B) und
0 bis 95 Gew.-% eines von a) und b) verschiedenen thermoplastischen Polymers C),
enthalten, erhältlich.

30 Die Partikelschaumformteile weisen eine hohe Geschlossenzelligkeit auf, wobei in der Regel mehr als 60%, bevorzugt mehr als 70 %, besonders bevorzugt mehr als 80 % der Zellen der einzelnen Schaumpartikel geschlossenzellig sind.

Besonders bevorzugt enthält das thermoplastische Polymergranulat
35

50 bis 90 Gew.-% Polystyrol B) und
10 bis 50 Gew.-% Styrolcopolymer A) oder thermoplastisches Polymer C).

40 Als Styrolcopolymeren A) werden bevorzugt Styrol-Butadien-Blockcopolymeren, Styrol- α -Methylstyrol-copolymer, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Styrol-Acrylnitril (SAN), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Methacrylat-Butadien-Styrol (MBS), Methylmethacrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol (MABS)-polymerisate eingesetzt.

Als Polystyrol B) kann radikalisch polymerisiertes glasklares Polystyrol (GPPS), schlagzäh-modifiziertes Polystyrol (HIPS) oder anionisch polymerisiertes Polystyrol (A-PS) oder anionisch polymerisiertes Schlagzäh-Polystyrol (A-IPS) eingesetzt werden.

- 5 Als thermoplastisches Polymer C) können z. B. Polyamid (PA), Polyolefine, wie Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE), Polyacrylate, wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat (PC), Polyester, wie Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethersulfon (PES), Polyetherketonen (PEK) oder Polyethersulfiden (PES) oder Mischungen davon eingesetzt werden.

10

Die Zusammensetzung der Polymergranulate kann entsprechend den gewünschten Eigenschaften des Partikelschaumformkörpers gewählt werden. Styrol-Butadien-Blockcopolymeren als Styrolcopolymerkomponente A) eignen sich insbesondere um die Elastizität und das Rückstellvermögen des Partikelschaumformkörpers zu verbessern.

- 15 Mit Acrylnitril-haltigen Styrolcopolymeren, wie SAN und ABS kann die Ölbeständigkeit sowie die Lösungsmittelbeständigkeit, insbesondere gegenüber aromatischen Lösungsmitteln und die Wärmeformbeständigkeit verbessert werden.

- 20 Es hat sich gezeigt, dass Styrolpolymere mit Molekulargewichten M_w von unter 160.000 bei der Granulierung zu Polymerabrieb führen. Bevorzugt weist das expandierbare Styrolpolymer ein Molekulargewicht im Bereich von 190.000 bis 400.000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 220.000 bis 300.000 g/mol auf. Aufgrund des Molekulargewichtsabbaus durch Scherung und/oder Temperatureinwirkung liegt das Molekulargewicht des expandierbaren Polystyrols in der Regel etwa 10.000 g/mol unter dem
- 25 Molekulargewicht des eingesetzten Polystyrols.

- Um möglichst kleine Granulatpartikel zu erhalten, sollte die Strangaufweitung nach dem Düsenaustritt möglichst gering sein. Es hat sich gezeigt, dass die Strangaufweitung unter anderem durch die Molekulargewichtsverteilung des Styrolpolymeren beeinflusst werden kann. Das expandierbare Styrolpolymer sollte daher bevorzugt eine Molekulargewichtsverteilung mit einer Uneinheitlichkeit M_w/M_n von höchstens 3,5, besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 2,8 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,8 bis 2,6 aufweisen.
- 30

- 35 Als Verträglichkeitsvermittler eignen sich z.B. Maleinsäureanhydrid-modifizierte Styrolcopolymeren, Epoxidgruppenhaltige Polymere oder Organosilane.

- Der Styrolpolymerschmelze können auch Polymerrecyklate der genannten thermoplastischen Polymeren, insbesondere Styrolpolymere und expandierbare Styrolpolymeren (EPS) in Mengen zugemischt werden, die deren Eigenschaften nicht wesentlich verschlechtern, in der Regel in Mengen von maximal 50 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%.
- 40

- Die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze enthält in der Regel eine oder mehrere Treibmittel in homogener Verteilung in einem Anteil von insgesamt 2 bis 10 Gew.-% bevorzugt 3 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die treibmittelhaltige Styrolpolymermelze.
- 5 Als Treibmittel, eignen sich die üblicherweise in EPS eingesetzten physikalische Treibmittel, wie aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkohole, Ketone, Ether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt wird iso-Butan, n-Butan, iso-Pentan, n-Pentan eingesetzt.
- 10 Zur Verbesserung der Verschäumbarkeit können feinverteilte Innenwassertröpfchen in die Styrolpolymermatrix eingebracht werden. Dies kann beispielsweise durch die Zugabe von Wasser in die aufgeschmolzene Styrolpolymermatrix erfolgen. Die Zugabe des Wassers kann örtlich vor, mit oder nach der Treibmitteldosierung erfolgen. Eine
- 15 homogene Verteilung des Wassers kann mittels dynamischen oder statischen Mischern erreicht werden.
- In der Regel sind 0 bis 2, bevorzugt 0,05 bis 1,5 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Styrolpolymer, ausreichend.
- 20 Expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit mindestens 90% des Innenwassers in Form von Innenwassertröpfchen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 15 μm bilden beim Verschäumen Schaumstoffe mit ausreichender Zellzahl und homogener Schaumstruktur.
- 25 Die zugesetzte Treibmittel- und Wassermenge wird so gewählt, dass die expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) ein Expansionsvermögen α , definiert als Schüttdichte vor dem Verschäumen/Schüttdichte nach dem Verschäumen höchstens 125 bevorzugt 25 bis 100 aufweisen.
- 30 Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymergranulate (EPS) weisen in der Regel eine Schüttdichte von höchstens 700 g/l bevorzugt im Bereich von 590 bis 660 g/l auf. Bei Verwendung von Füllstoffen können in Abhängigkeit von der Art und Menge des Füllstoffes Schüttdichten im Bereich von 590 bis 1200 g/l auftreten.
- 35 Des weiteren können der Styrolpolymerschmelze Additive, Keimbildner, Füllstoffe, Weichmacher, Flammenschutzmittel, lösliche und unlösliche anorganische und/oder organische Farbstoffe und Pigmente, z.B. IR-Absorber, wie Ruß, Graphit oder Aluminumpulver gemeinsam oder räumlich getrennt, z.B. über Mischer oder Seitenextruder zugegeben werden. In der Regel werden die Farbstoffe und Pigmente in Mengen im
- 40 Bereich von 0,01 bis 30, bevorzugt im Bereich von 1 bis 5 Gew.-% zugesetzt. Zur homogenen und mikrodispersen Verteilung der Pigmente in dem Styrolpolymer kann es insbesondere bei polaren Pigmenten zweckmäßig sein ein Dispergierhilfsmittel, z.B.

Organosilane, epoxygruppenhaltige Polymere oder Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Styrolpolymere, einzusetzen. Bevorzugte Weichmacher sind Mineralöle, niedermolekulare Styrolpolymere, Phtalate, die in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat, eingesetzt werden können.

5

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate wird das Treibmittel in die Polymerschmelze eingemischt. Das Verfahren umfasst die Stufen a) Schmelzerzeugung, b) Mischen c) Kühlen d) Fördern und e) Granulieren. Jede dieser Stufen kann durch die in der Kunststoffverarbeitung bekannten Apparate oder Apparatkombinationen ausgeführt werden. Zur Einmischung eignen sich statische oder dynamische Mischer, beispielsweise Extruder. Die Polymerschmelze kann direkt aus einem Polymerisationsreaktor entnommen werden oder direkt in dem Mischextruder oder einem separaten Aufschmelzextruder durch Aufschmelzen von Polymergranulaten erzeugt werden. Die Kühlung der Schmelze kann in den Mischaggregaten oder in separaten Kühlern erfolgen. Für die Granulierung kommen beispielsweise die druckbeaufschlagte Unterwassergranulierung, Granulierung mit rotierenden Messern und Kühlung durch Sprühvernebelung von Temperierflüssigkeiten oder Zerstäubungsgranulierung in Betracht. Zur Durchführung des Verfahrens geeignete Apparateanordnungen sind z.B.:

20

- a) Polymerisationsreaktor – statischer Mischer/Kühler – Granulator
- b) Polymerisationsreaktor – Extruder – Granulator
- c) Extruder – statischer Mischer – Granulator
- d) Extruder – Granulator

25

Weiterhin kann die Anordnung Seitenextruder zur Einbringung von Additiven, z.B. von Feststoffen oder thermisch empfindlichen Zusatzstoffen aufweisen.

30

Die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze wird in der Regel mit einer Temperatur im Bereich von 140 bis 300°C, bevorzugt im Bereich von 160 bis 240°C durch die Düsenplatte gefördert. Eine Abkühlung bis in den Bereich der Glasübergangstemperatur ist nicht notwendig.

35

Die Düsenplatte wird mindestens auf die Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze beheizt. Bevorzugt liegt die Temperatur der Düsenplatte im Bereich von 20 bis 100°C über der Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze. Dadurch werden Polymerablagerungen in den Düsen verhindert und eine störungsfreie Granulierung gewährleistet.

40

Um marktfähige Granulatgrößen zu erhalten sollte der Durchmesser (D) der Düsenbohrungen am Düsenaustritt im Bereich von 0,2 bis 1,5 mm, bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 1,2 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 0,8 mm liegen. Damit las-

sen sich auch nach Strangaufweitung Granulatgrößen unter 2 mm, insbesondere im Bereich 0,4 bis 1,4 mm gezielt einstellen.

5 Die Strangaufweitung kann außer über die Molekulargewichtsverteilung durch die Düsengeometrie beeinflusst werden. Die Düsenplatte weist bevorzugt Bohrungen mit einem Verhältnis L/D von mindestens 2 auf, wobei die Länge (L) den Düsenbereich, dessen Durchmesser höchstens dem Durchmesser (D) am Düsenaustritt entspricht, bezeichnet. Bevorzugt liegt das Verhältnis L/D im Bereich von 3 – 20.

10 Im allgemeinen sollte der Durchmesser (E) der Bohrungen am Düseneintritt der Düsenplatte mindestens doppelt so groß wie der Durchmesser (D) am Düsenaustritt sein.

15 Eine Ausführungsform der Düsenplatte weist Bohrungen mit konischem Einlauf und einem Einlaufwinkel α kleiner 180° , bevorzugt im Bereich von 30 bis 120° auf. In einer weiteren Ausführungsform besitzt die Düsenplatte Bohrungen mit konischem Auslauf und einen Auslaufwinkel β kleiner 90° , bevorzugt im Bereich von 15 bis 45° . Um gezielte Granulatgrößenverteilungen der Styrolpolymeren zu erzeugen kann die Düsenplatte mit Bohrungen unterschiedlicher Austrittsdurchmesser (D) ausgerüstet werden. Die verschiedenen Ausführungsformen der Düsengeometrie können auch miteinander
20 kombiniert werden.

Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren, umfasst die Schritte

- 25 a) Polymerisation von Styrolmonomer und gegebenenfalls copolymerisierbaren Monomeren, zu Styrolcopolymeren A) oder Polystyrol B),
- b) Entgasung der erhaltenen Styrolpolymerschmelze,
- 30 c) Mischen mit Styrolcopolymeren A) oder thermoplastischen Polymeren C),
- d) Einmischen des Treibmittels und gegebenenfalls Additiven, in die Styrolpolymerschmelze mittels statischen oder dynamischen Mischer bei einer Temperatur von mindestens 150°C , bevorzugt $180 - 260^\circ\text{C}$,
- 35 e) Kühlen der treibmittelhaltigen Styrolpolymerschmelze auf eine Temperatur, die mindestens 120°C , bevorzugt $150 - 200^\circ\text{C}$ beträgt,
- f) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens $1,5$ mm beträgt und
40
- g) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze.

In Schritt g) kann die Granulierung direkt hinter der Düsenplatte unter Wasser bei einem Druck im Bereich von 1 bis 25 bar, bevorzugt 5 bis 15 bar erfolgen.

- 5 Aufgrund der Polymerisation in Stufe a) und Entgasung in Stufe b) steht für die Treibmittelpägnierung in Stufe c) direkt eine Polymerschmelze zur Verfügung und ein Aufschmelzen von Styrolpolymeren ist nicht notwendig. Dies ist nicht nur wirtschaftlicher, sondern führt auch zu expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) mit niedrigen Styrolmonomergehalten, da die mechanischen Schereinwirkung im Aufschmelzbereich
- 10 eines Extruders, die in der Regel zu einer Rückspaltung von Monomeren führt, vermieden wird. Um den Styrolmonomerengehalt niedrig zu halten, insbesondere unter 500 ppm mit Styrolmonomergehalten, ist es ferner zweckmäßig, den mechanischen und thermischen Energieeintrag in allen folgenden Verfahrensstufen so gering wie möglich zu halten. Besonders bevorzugt werden daher Scherraten unter 50/sec, bevorzugt 5
- 15 bis 30/sec, und Temperaturen unter 260°C sowie kurze Verweilzeiten im Bereich von 1 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 Minuten in den Stufen c) bis e) eingehalten. Besonders bevorzugt werden ausschließlich statische Mischer und statische Kühler im gesamten Verfahren eingesetzt. Die Polymerschmelze kann durch Druckpumpen, z. B. Zahnpumpen gefördert und ausgetragen werden.

- 20 Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung des Styrolmonomerengehaltes und/oder Restlösungsmittel wie Ethylbenzol besteht darin, in Stufe b) eine Hochentgasung mittels Schleppmitteln, beispielsweise Wasser, Stickstoff oder Kohlendioxid, vorzusehen oder die Polymerisationsstufe a) anionisch durchzuführen. Die anionische Polymerisation von Styrol führt nicht nur zu Styrolpolymeren mit niedrigem Styrolmonomeranteil,
- 25 sondern gleichzeitig zur geringen Styrololigomerenanteilen.

- Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit können die fertigen expandierbaren Styrolpolymergranulate durch Glycerinester, Antistatika oder Antiverklebungsmittel beschichten
- 30 werden.

- Die erfindungsgemäßen expandierbaren, thermoplastischen Polymergranulate können in einem ersten Schritt mittels Heißluft oder Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit einer Dichte im Bereich von 8 bis 100 g/l vorgeschäumt und in einem 2. Schritt in
- 35 einer geschlossenen Form verschweißt werden.

Beispiele:

Einsatzstoffe:

- 5 PS: Glasklares Polystyrol (GPPS) mit einer Viskositätszahl VZ von 75 ml/g ($M_w = 185.000$ g/mol, Uneinheitlichkeit $M_w/M_n = 2,6$) der BASF Aktiengesellschaft
- SAN 1 Styrol-Acrylnitril-Copolymer (Luran® VLL 1970 der BASF Aktiengesellschaft)
- 10 SAN 2 Styrol-Acrylnitril-Copolymer (Luran® VLS der BASF Aktiengesellschaft)
- ABS 1 Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (Terluran GP 22 der BASF Aktiengesellschaft)
- 15 ABS 2 Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (Terluran HI 10 der BASF Aktiengesellschaft)
- PP Polypropylen (Novolen® HP 501 H)
- 20 SB 1 sternförmiges Styrol-Butadien-Blockcopolymer (Styrolux® 3G55 der BASF Aktiengesellschaft)
- SB2 Styrol-Butadien-Blockcopolymer (Styrolux® 2G66 der BASF Aktiengesellschaft)
- 25 SB3 Styrol-Butadien-Blockcopolymer (Styrolux® 684 D der BASF Aktiengesellschaft)

Für die Beispiele wurde eine Schmelzemischung aus glasklarem Polystyrol und aus Polymeren, wie in unten stehender Tabelle angegeben, eingesetzt, in die zusätzlich 6 Gew.-% n-Pentan, bezogen auf die Schmelzemischung, eingemischt wurden. Die treibmittelhaltige Schmelzemischung wurde von ursprünglich 260 auf 200°C abgekühlt und bei einem Durchsatz von 60 kg/h durch eine Düsenplatte mit 32 Bohrungen (Durchmesser der Düse 0,75 mm) gefördert. Mit Hilfe einer druckbeaufschlagten Unterwassergranulierung wurden kompakte Granulate mit enger Größenverteilung hergestellt. Der Pentangehalt im Granulat wurde direkt nach der Extrusion und nach 14-tägiger Lagerung im verschlossenen Polyethylenbeutel gemessen.

Diese Granulate wurden in strömendem Wasserdampf zu Schaumstoffperlen vorgeschäumt, 12 Stunden zwischengelagert und anschließend in gasdichten Formen mit Wasserdampf zu Schaumstoffkörpern verschweißt.

Tabelle 1:

Beispiel	Zusammensetzung der Schmelzemischung [Gew.-%]	Pentangehalt [Gew.-%]	Pentangehalt 14d [Gew.-%]
1	PS/SB1 80/20	5,0	4,6
2	PS/SB1 60/40	4,8	4,1
3	PS/SB2 80/20	5,0	4,2
4	PS/SB2 60/40	4,9	3,9
5	PS/SB3 80/20	5,0	4,8
6	PS/SB3 60/40	4,9	4,4
7	PS/SAN 1 90/10	5,2	5,1
8	PS/SAN 1 80/20	5,2	5,0
9	PS/PP 90/10	5,0	4,5
10	PS/PP 80/20	5,1	4,4

Tabelle 2

5

Beispiel	Polymer	Schäumzeit [min]	Schaumdichte [g/l]
11	SAN 2	12	88
12	ABS 1	8	55
13	ABS 2	8	52

Tabelle 3: Schäumverhalten der expandierbaren Polymergranulate der Beispiele 1,3,7 – 10, (Schüttdichte [g/l])

Schäumzeit [sec]	B 1	B 3	B 7	B 8	B 9	B 10
2			21,7	21,7		
4	23,8		14,7	15,2	19,2	50,0
6	22,7	45	16,7	16,7	17,2	45,5
8	21,7	40	19,2	19,2	16,7	50,0
10	22,7	36			19,2	
12		45			21,7	
10						

10

Patentansprüche:

1. Partikelschaumformteile, erhältlich durch Verschweißen von vorgeschäumten
Schaumpartikeln aus expandierbaren, thermoplastischen Polymergranulaten,
enthaltend
5
5 – 100 Gew.-% eines Styrolcopolymeren A),
0 bis 95 Gew.-% Polystyrol B) und
0 bis 95 Gew.-% eines von a) und b) verschiedenen thermoplastischen Polymers
C), dadurch gekennzeichnet, dass der Partikelschaumstoff eine Dichte im Bereich
10 von 8 bis 100 g/l aufweist.
2. Partikelschaumformteile nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass min-
destens 80 % der Zellen der einzelnen Schaumpartikel geschlossenzellig sind.
15
3. Partikelschaumformteile nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
das thermoplastische Polymergranulat
20 50 bis 90 Gew.-% Polystyrol B) und 10 bis 50 Gew.-% Styrolcopolymer A) oder
thermoplastisches Polymer C) enthält.
4. Partikelschaumformteile nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, dass sie als Styrolcopolymer Styrol-Butadien-Blockcopolymere, Styrol-
α-Methylstyrol-copolymer, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Styrol-Acrylnitril
25 (SAN), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Methacrylat-Butadien-Styrol (MBS),
Methylmethacrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol (MABS)- polymerisate enthalten.
5. Partikelschaumformteile nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, dass sie als thermoplastisches Polymer C Polyamid (PA), Polyolefine,
30 wie Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE), Polyacrylate, wie Polymethyl-
methacrylat (PMMA), Polycarbonat (PC), Polyester, wie Polyethylenterephthalat
(PET) oder Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethersulfon (PES), Polyetherketo-
nen (PEK) oder Polyethersulfiden (PES) oder Mischungen davon enthalten.
- 35 6. Expandierbare, thermoplastische Polymergranulate, dadurch gekennzeichnet,
dass sie
40 5 – 100 Gew.-% eines Styrolcopolymeren A),
0 bis 95 Gew.-% Polystyrol B) und
0 bis 95 Gew.-% eines von a) und b) verschiedenen thermoplastischen Polymers
C),

enthalten.

- 5 7. Expandierbare, thermoplastische Polymergranulate nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie 3 bis 7 Gew.-% eines organischen Treibmittels enthalten.
8. Verfahren zur Herstellung von expandierbaren thermoplastischen Polymergranulaten, umfassend die Schritte
- 10 a) Herstellen einer Mischung aus
- 5 – 100 Gew.-% eines Styrolcopolymeren A),
0 bis 95 Gew.-% Polystyrol B) und
0 bis 95 Gew.-% eines von a) und b) verschiedenen thermoplastischen Polymers C),
- 15 b) Einmischen eines organischen Treibmittels in die Polymerschmelze mittels statischen oder dynamischen Mischer bei einer Temperatur von mindestens 150°C,
- 20 c) Kühlen der treibmittelhaltigen Polymerschmelze auf eine Temperatur von mindestens 120°C,
- 25 d) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt und
- e) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze direkt hinter der Düsenplatte unter Wasser bei einem Druck im Bereich von 1 bis 20 bar.
- 30 9. Verfahren zur Herstellung von Partikelschaumformteilen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man expandierbare, thermoplastische Polymergranulate gemäß Anspruch 7 in einem ersten Schritt mittels Heißluft oder Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit einer Dichte im Bereich von 8 bis 100 g/l vor-schäumt und in einem 2. Schritt in einer geschlossenen Form verschweißt.
- 35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2004/014066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J9/00 C08J9/14 C08J9/232

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/43442 A (SUNPOR KUNSTSTOFF GES.MBH; EBERSTALLER, ROMAN; ARDUINI-SCHUSTER, MARIA) 27 July 2000 (2000-07-27) claim 1 example 1 page 3, line 30 - line 32 -----	1,2,6-9
X	EP 0 425 973 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 8 May 1991 (1991-05-08) claims examples page 3, line 39 - line 44 -----	1-4,6-9
X	EP 0 682 077 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 15 November 1995 (1995-11-15) cited in the application claims 1,9,10,13 examples ----- -/-	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 April 2005

Date of mailing of the international search report

21/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schlicke, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/014066

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 2003/162852 A1 (CHAUDHARY BHARAT I ET AL) 28 August 2003 (2003-08-28) claims 1,2 paragraphs '0074!, '0075!, '0089!, '0106!</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/014066

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0043442	A	27-07-2000	AT 406477 B 25-05-2000
			AT 9999 A 15-10-1999
			WO 0043442 A1 27-07-2000
			AT 248884 T 15-09-2003
			AU 3026100 A 07-08-2000
			CA 2360527 A1 27-07-2000
			CZ 20012607 A3 13-03-2002
			DE 20080008 U1 15-11-2001
			DE 50003533 D1 09-10-2003
			DK 1159338 T3 08-12-2003
			EP 1159338 A1 05-12-2001
			ES 2204491 T3 01-05-2004
			HR 20010555 A1 31-08-2002
			HU 0105395 A2 29-05-2002
			NO 20013630 A 24-07-2001
			PL 349880 A1 23-09-2002
			PT 1159338 T 30-01-2004
			SI 20583 A 31-12-2001
			SK 9902001 A3 03-12-2001
			US 6465533 B1 15-10-2002
EP 0425973	A	08-05-1991	DE 3936596 A1 08-05-1991
			AT 134675 T 15-03-1996
			AU 634303 B2 18-02-1993
			AU 6571090 A 09-05-1991
			CA 2033435 A1 04-05-1991
			DE 59010161 D1 04-04-1996
			EP 0425973 A2 08-05-1991
			ES 2083412 T3 16-04-1996
			JP 3162425 A 12-07-1991
			US 5166221 A 24-11-1992
			US 5206271 A 27-04-1993
EP 0682077	A	15-11-1995	DE 4416862 A1 22-02-1996
			CA 2148992 A1 14-11-1995
			DE 59500789 D1 20-11-1997
			EP 0682077 A2 15-11-1995
			ES 2108509 T3 16-12-1997
			JP 8053589 A 27-02-1996
			US 5525637 A 11-06-1996
US 2003162852	A1	28-08-2003	US 6187232 B1 13-02-2001
			US 6133333 A 17-10-2000
			US 6231795 B1 15-05-2001
			US 2002121717 A1 05-09-2002
			US 6369120 B1 09-04-2002
			AU 1819600 A 26-06-2000
			BR 9916946 A 18-12-2001
			CA 2353089 A1 15-06-2000
			CN 1333796 A 30-01-2002
			CZ 20011985 A3 14-11-2001
			EP 1144489 A2 17-10-2001
			HU 0104540 A2 28-03-2002
			JP 2002531656 T 24-09-2002
			NO 20012694 A 09-07-2001
			WO 0034363 A2 15-06-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen
PCT/EP2004/014066

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08J9/00 C08J9/14 C08J9/232		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08J		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/43442 A (SUNPOR KUNSTSTOFF GES.MBH; EBERSTALLER, ROMAN; ARDUINI-SCHUSTER, MARIA) 27. Juli 2000 (2000-07-27) Anspruch 1 Beispiel 1 Seite 3, Zeile 30 - Zeile 32	1,2,6-9
X	EP 0 425 973 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 8. Mai 1991 (1991-05-08) Ansprüche Beispiele Seite 3, Zeile 39 - Zeile 44	1-4,6-9
X	EP 0 682 077 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 15. November 1995 (1995-11-15) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,9,10,13 Beispiele	1-9
----- -/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 11. April 2005		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 21/04/2005
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Schlicke, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP2004/014066

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>US 2003/162852 A1 (CHAUDHARY BHARAT I ET AL) 28. August 2003 (2003-08-28)</p> <p>Ansprüche 1,2</p> <p>Absätze '0074!, '0075!, '0089!, '0106!</p> <p>-----</p>	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP2004/014066

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0043442 A	27-07-2000	AT 406477 B	25-05-2000
		AT 9999 A	15-10-1999
		WO 0043442 A1	27-07-2000
		AT 248884 T	15-09-2003
		AU 3026100 A	07-08-2000
		CA 2360527 A1	27-07-2000
		CZ 20012607 A3	13-03-2002
		DE 20080008 U1	15-11-2001
		DE 50003533 D1	09-10-2003
		DK 1159338 T3	08-12-2003
		EP 1159338 A1	05-12-2001
		ES 2204491 T3	01-05-2004
		HR 20010555 A1	31-08-2002
		HU 0105395 A2	29-05-2002
		NO 20013630 A	24-07-2001
		PL 349880 A1	23-09-2002
		PT 1159338 T	30-01-2004
		SI 20583 A	31-12-2001
		SK 9902001 A3	03-12-2001
		US 6465533 B1	15-10-2002
EP 0425973 A	08-05-1991	DE 3936596 A1	08-05-1991
		AT 134675 T	15-03-1996
		AU 634303 B2	18-02-1993
		AU 6571090 A	09-05-1991
		CA 2033435 A1	04-05-1991
		DE 59010161 D1	04-04-1996
		EP 0425973 A2	08-05-1991
		ES 2083412 T3	16-04-1996
		JP 3162425 A	12-07-1991
		US 5166221 A	24-11-1992
		US 5206271 A	27-04-1993
EP 0682077 A	15-11-1995	DE 4416862 A1	22-02-1996
		CA 2148992 A1	14-11-1995
		DE 59500789 D1	20-11-1997
		EP 0682077 A2	15-11-1995
		ES 2108509 T3	16-12-1997
		JP 8053589 A	27-02-1996
		US 5525637 A	11-06-1996
US 2003162852 A1	28-08-2003	US 6187232 B1	13-02-2001
		US 6133333 A	17-10-2000
		US 6231795 B1	15-05-2001
		US 2002121717 A1	05-09-2002
		US 6369120 B1	09-04-2002
		AU 1819600 A	26-06-2000
		BR 9916946 A	18-12-2001
		CA 2353089 A1	15-06-2000
		CN 1333796 A	30-01-2002
		CZ 20011985 A3	14-11-2001
		EP 1144489 A2	17-10-2001
		HU 0104540 A2	28-03-2002
		JP 2002531656 T	24-09-2002
		NO 20012694 A	09-07-2001
		WO 0034363 A2	15-06-2000